

УДК 665.666.24 : 457.314.2—547.314.2361.2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАДИЕН-1,5-ИНА-3 И ГЕКСАДИЕН-1,3-ИНА-5 В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I)

1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАДИЕН-1,5-ИНА-3 И ГЕКСАДИЕН-1,3-ИНА-5 ОТ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

В. С. ВАРТАНЯН, Г. К. ШЕСТАКОВ и О. Н. ТЕМКИН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван,
 Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 31 V 1978

Изучена зависимость образования гексадиен-1,5-ина-3 и гексадиен-1,3-ина-5 в растворе хлоридных комплексов Cu(I) от парциального давления ацетилена и винилацетилена в безградиентном реакторе.

Получены уравнения, описывающие зависимость скорости образования гексадиен-1,5-ина-3 (ДВА) от $P_{\text{C}_2\text{H}_2}$, $P_{\text{C}_4\text{H}_6}$ при постоянных значениях стационарной концентрации соляной кислоты и активности ионов Cu^+ и Cl^- .

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 6.

В процессе каталитической димеризации ацетилена в концентрированных растворах хлоридных комплексов меди (I) наряду с целевым продуктом—винилацетиленом, получают гексадиен-1,5-ин-3 (ДВА), ацетальдегид, винилхлорид, хлоропрен, гексадиен-1,3-ин-5 (АДВ), тетрамеры ацетилена [2—5].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования зависимости скорости образования ДВА и АДВ от парциального давления ацетилена и винилацетилена при постоянных значениях других параметров.

Скорость образования ДВА и АДВ является функцией ряда параметров:

$$W = F(P_{\text{C}_2\text{H}_2}, P_{\text{C}_4\text{H}_6}, C_{\text{HCl}}, a_{\text{Cu}^+}, a_{\text{Cl}^-}, t) \quad (1)$$

где W — скорость образования ДВА и АДВ; $P_{\text{C}_2\text{H}_2}$ — парциальное давление ацетилена над каталитическим раствором; $P_{\text{C}_4\text{H}_6}$ — парциальное давление винилацетилена над каталитическим раствором; C_{HCl} — стационарная концентрация соляной кислоты в каталитическом растворе; a_{Cu^+} , a_{Cl^-} — активность ионов меди и хлора, соответственно; t — температура каталитического раствора.

Экспериментальная часть

Исследование проведено на установке (рис.), состоящей из проточного реактора с принудительной циркуляцией каталитического раствора и контрольно-измерительных приборов. Реактор этого типа работает как реактор идеального смешения [6]. Истинная скорость реакции рассчитана по формуле

$$W = \frac{V \cdot C}{v \cdot 22,4 \cdot 100} \quad (2)$$

где W —скорость образования ДВА или АДВ, моль/л катализатора в час; V —скорость выходящего из реактора газа при нормальных условиях, л/час; C —содержание ДВА или АДВ в отходящем газе, об. %; v —объем каталитического раствора, л.

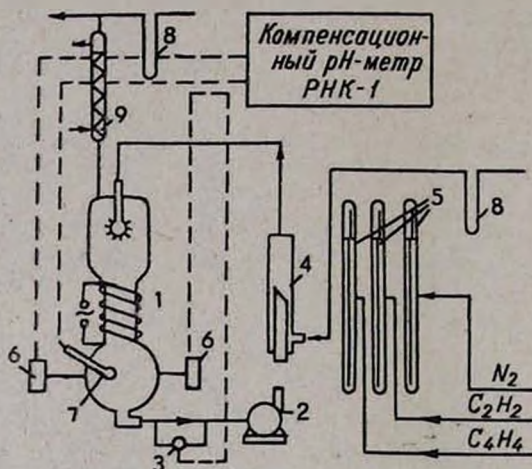


Рис. Схема установки: 1 — реактор; 2 — центробежный насос; 3 — ячейка для медного электрода; 4 — инжектор; 5 — реометры; 6 — электроды сравнения; 7 — стеклянный электрод; 8 — ртутные манометры; 9 — холодильник.

Состав газа над каталитическим раствором определен на хроматографе ЛХМ-8 с использованием детектора по теплопроводности, скорость газа-носителя—гелия, 60 мл/мин, твердая фаза—20% оксидипропионитрила, 4% вазелинового масла, температура 50°.

Парциальные давления ацетилена и винилацетилена варьировались изменением соотношения $N_2 : C_2H_2 : C_4H_4$ в исходном газе.

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов по влиянию парциальных давлений ацетилена и винилацетилена на скорость образования ДВА и АДВ приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние парциального давления ацетилена на скорость образования гексадиен-1,5-ина-3 и гексадиен-1,3-ина-5 ($\text{CuCl} - 6,66 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl} - 8,84 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$; $t = 80^\circ\text{C}$)

C_{HCl} (стационар- ная) m	$V_{\text{г (исх.)}}$, $\text{л/л} \cdot \text{час}$ (средний)	$W_{\text{ДВА}} \times 10^3$, $\text{моль/л} \cdot \text{час}$	$W_{\text{АДВ}} \times 10^3$, $\text{моль/л} \cdot \text{час}$	$P_{\text{C}_6\text{H}_8}$, мм рт. ст.	$P_{\text{C}_6\text{H}_6}$, мм рт. ст.
0,41	72,7	1,24	—	97	1,8
0,41	72,7	2,05	—	132	3,5
0,41	72,7	3,93	1,84	189	6,9
0,41	72,7	5,95	2,65	234	10,9
0,41	72,7	5,54	2,44	234	11,0
0,41	72,7	7,45	3,54	287	14,2
0,41	72,7	10,60	4,50	330	20,3
0,26	72,7	2,02	—	91	2,1
0,26	72,7	3,72	—	137	5,4
0,26	72,7	5,81	1,36	189	9,4
0,26	72,7	8,42	1,88	234	16,5
0,26	72,7	8,81	1,95	238	16,4
0,26	72,7	11,82	2,56	282	20,4
0,26	72,7	15,61	3,32	330	29,4
0,15	72,7	3,94	—	77	5,6
0,15	72,7	6,92	—	133	9,7
0,15	72,7	9,38	1,10	172	14,7
0,15	72,7	12,90	1,41	217	17,9
0,15	72,7	22,51	2,40	316	35,8
0,15	72,7	17,80	1,93	273	26,3

Таблица 2

Влияние парциального давления винилацетилена на скорость образования гексадиен-1,5-ина-3 и гексадиен 1,3-ина-5 ($\text{CuCl} - 6,66 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl} - 8,9 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$; $t = 80^\circ\text{C}$)

C_{HCl} $\text{моль/л } \text{H}_2\text{O}$ (стационарная)	$V_{\text{г (исх.)}}$, $\text{л/л} \cdot \text{час}$ (средн.)	$W_{\text{ДВА}} \times 10^3$, $\text{моль/л} \cdot \text{час}$	$W_{\text{АДВ}} \times 10^3$, $\text{моль/л} \cdot \text{час}$	$P_{\text{C}_6\text{H}_8}$, мм рт. ст.
0,41	68,0	6,1	1,21	8,7
0,41	68,0	10,2	1,54	17,4
0,41	68,0	17,1	1,67	26,4
0,41	68,0	26,0	1,78	34,2
0,41	68,0	38,0	1,82	42,6
0,26	68,0	7,1	—	9,3
0,26	68,0	12,1	—	20,0
0,26	68,0	19,4	—	27,2
0,26	68,0	30,0	1,06	36,6
0,26	68,0	43,0	1,18	43,3
0,15	68,0	7,9	—	9,4
0,15	68,0	13,9	—	18,0
0,15	68,0	21,4	—	28,8
0,15	68,0	32,0	—	37,6

Экспериментальные данные табл. 1 достаточно удовлетворительно описываются уравнениями

$$W_{\text{ДВА}} = K_I P_{\text{C}_2\text{H}_2}^{0.1} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0.9} \quad (3)$$

$$W_{\text{АДВ}} = K_{II} P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0.2} \quad (4)$$

Значения K_I и K_{II} зависят от стационарной концентрации хлористого водорода в каталитическом растворе. При увеличении концентрации хлористого водорода значение K_I уменьшается, а K_{II} — растет. При содержаниях хлористого водорода 0,15, 0,26, 0,41 *м* значения K_I составляют $5,32 \cdot 10^{-4}$; $4,5 \cdot 10^{-4}$; $4,05 \cdot 10^{-4}$, а значения K_{II} — $3,6 \cdot 10^{-6}$; $4,9 \cdot 10^{-6}$; $6,8 \cdot 10^{-6}$, соответственно. Так как в этой серии опытов при изменении парциального давления ацетиленов меняется и парциальное давление винилацетилена, то в уравнениях (3) и (4) W зависит и от $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$.

Данные табл. 2 показывают, что скорости описываются уравнениями

$$W_{\text{ДВА}} = 4,1 \cdot 10^{-4} P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{1.2} \quad (5)$$

$$W_{\text{АДВ}} = 8,5 \cdot 10^{-4} P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0.2} \quad (6)$$

Значения наблюдаемых порядков реакций по ацетилену и винилацетилену в уравнениях (3), (4), (5), (6) получены по методу наименьших квадратов на ЭВМ «Наири-2». Полученные результаты использованы для вывода математических моделей процессов димеризации и тримеризации ацетилена при расчете реакторов.

**ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ
1,5-ՀԵՔՍԱԴԻԵՆ-3-ԻՆԻ ԵՎ 1,3-ՀԵՔՍԱԴԻԵՆ-5-ԻՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՍՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

1. 1,5-ՀԵՔՍԱԴԻԵՆ-3-ԻՆԻ և 1,3-ՀԵՔՍԱԴԻԵՆ-5-ԻՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ
ԿԱՆՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՊԱՐՑԻԱԼ ՃՆՇՈՒՄԻՑ

Վ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Գ. Կ. ՇԵՍՏԱԿՈՎ և Օ. Ն. ՏՅՈՄԿԻՆ

Ուսումնասիրվել են 1,5-հեքսադիեն-3-ինի և 1,3-հեքսադիեն-5-ինի առաջացման օրինաչափությունների կախվածությունը ացետիլենի և վինիլացետիլենի պարցիալ ճնշումից: Հաշվված են վերը նշված միացությունների արագությունների կարգերը ըստ ացետիլենի և վինիլացետիլենի:

KINETIC REGULARITIES OF HEXADIENE-1,5-DIENE-3 AND
HEXADIENE-1,3-DIENE-5 FORMATION IN AN AQUEOUS SOLUTION
CUPROUS CHLORIDE COMPLEXES1. THE DEPENDENCE OF HEXADIENE-1,5-DIENE-3 AND HEXADIENE-1,3-DIENE-5
FORMATION RATE ON THE PARTIAL PRESSURE OF ACETYLENE
AND VINYLACETYLENE

V. S. VARTANIAN, G. K. SHESTAKOV and O. N. TYOMKIN

The dependence of hexadiene-1,5-diene-3 and hexadiene-1,3-diene-5 formation rate in a cuprous chloride complex solution upon acetylene and vinylacetylene partial pressures in a nongradient reactor has been studied.

Formation rate orders of these compounds in the case of acetylene and vinylacetylene have been evaluated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947.
2. А. Л. Клебanskiй, И. М. Долгопольский, Л. Г. Цюрих, Изв. АН СССР, 2, 189 (1935).
3. Р. М. Флид, Н. Ф. Алексеева, Г. П. Хмелевская, Н. А. Гайдай, Кин. и кат., 3, 689 (1963).
4. T. Iochida, T. Tachikawa, J. Soc. Org. Synthetic Chem. Japan, 11, 268 (1953) [C. A., 48, 12674 (1954)].
5. Брит пат. 654792 (1951); [C. A., 46, 2094 (1952)].
6. Г. Ф. Тихонов, Г. К. Шестаков, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кин. и кат., 7, 914 (1966).